

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/018805 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/88, 38/00, C07C 45/32, 47/22, 51/235, 57/055
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011968
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 20 日 (20.08.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-298879 2003 年 8 月 22 日 (22.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 浩也 (NAKAMURA, Hiroya) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 田澤 和治 (TAZAWA, Kazuharu) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 勅使河原 力 (TESHIGAHARA, Isao) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF REGENERATING CATALYST

(54) 発明の名称: 触媒再生方法

(57) Abstract: Catalyst particles are efficiently separated from particles substantially inactive in a reaction and the catalyst particles are optionally separated into groups of different kinds to thereby enable the efficient regeneration of the catalyst. A solid catalyst ingredient which has deteriorated in a reaction is regenerated via a discharge step in which a catalyst-containing ingredient containing the solid catalyst ingredient is discharged from a fixed-bed reactor. When the solid catalyst ingredient comprises two or more components of different shapes, a catalyst component separation step for separating the solid catalyst components from each other is conducted after the discharge step, and the solid catalyst components are then regenerated. When the catalyst-containing ingredient contains an inactive ingredient, an inactive-ingredient separation step for separating the inactive ingredient is conducted after the discharge step, and the solid catalyst ingredient is then regenerated.

(57) 要約: 効率よく触媒粒子と反応に実質的に不活性な粒子とを分離し、また、必要に応じて、複数種の触媒粒子をそれぞれに分離し、触媒再生を効率的に行うことを目的とする。反応で劣化した固体触媒成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出す抜き出し工程を経て、上記固体触媒成分を再生する。上記固体触媒成分として、形状の異なる複数種の成分を含む場合は、上記抜き出し工程の後、それぞれの固体触媒成分を分離する触媒成分分離工程を行ってから上記固体触媒成分を再生する。また、上記触媒含有成分として、不活性成分を含有する場合は、上記抜き出し工程の後、上記不活性な成分を分離する不活性成分分離工程を行ってから上記固体触媒成分を再生する。

WO 2005/018805 A1

## 明 細 書

### 触媒再生方法

### 技術分野

[0001] この発明は、固定床反応器に使用される固体触媒の再生方法に関する。

### 背景技術

[0002] 工業的に実施される固定床触媒反応器は、一般的に反応ガスの流れをほぼ押し出し流れに近似できるため反応収率が高く、また逐次反応の中間生成物が高収率で得られるという長所がある。一方、固定床の伝熱能力が低く反応熱の除去あるいは補給が十分に行われないため触媒層内の温度が不均一になり、酸化反応のように強度の発熱反応では、層内に温度ピークが生じて温度制御が困難になり、反応が暴走する危険性がある。

[0003] また、より高収率で目的生成物を得るために固体触媒粒子径をできるだけ小さくして粒子内の拡散抵抗を小さくする必要がある一方、粒子径をあまり小さくすると圧力損失が大きくなり反応が暴走する危険性が高くなると共に、目的生成物が中間生成物である場合、逐次反応進行が進み、好ましくない。

[0004] 上記のような温度ピークの発生による反応の暴走の回避や圧力損失の低減を行う目的として様々な方法が提案されている。プロピレン、イソブチレン、ターシャリーブタノール等を空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して、アクロレイン、メタクロレイン等を製造するための触媒反応における例として、触媒成形体の形状を円柱状ではなくリング状にすることにより圧力損失を抑制でき、さらに除熱効果を増大させることができるとする報告がある(特許文献1〜2参照)。

[0005] しかし、触媒形状を工夫することだけでは実質的に圧力損失の低減や部分的な温度ピークの回避には十分でない。このため、さらには触媒とともに反応に不活性な充填補助材を混合して充填することが提案されている。プロピレンの気相酸化によりアクロレインおよびアクリル酸を製造する触媒反応の例として、入口付近の発熱を抑えるために不活性材料を混合し、入口から出口まで段階的に触媒充填割合を100%まで増加するように行うことが特許文献3に提案されている。また、炭化水素系燃料の

水蒸気改質反応の例として、は触媒と充填補助材を混合することが特許文献4に示されており、実施例のなかでステンレス製のラシヒリングを用いた例が挙げられている。さらに、これらの例に限らず上記の固定床反応器における課題を解決するために様々な材質、形態の不活性材料の混合が提案されており、工業的にも広く用いられている。

- [0006] 一方、固定床反応器に使用される固体触媒についてプラント運転で使用した触媒の再生方法については種々の提案がなされている。
- [0007] プロピレンからアクロレイン、イソブテン又はターシャリーブタノールからメタクロレイン等の選択酸化反応に対して、モリブデンービスマスー鉄系複合酸化物触媒が有用であるが、この触媒の性能劣化は、主にモリブデンの昇華によるその損失によって生じることはよく知られている。
- [0008] この劣化触媒の再生方法として、空気あるいは酸素含有ガス雰囲気中で劣化触媒を加熱処理し加熱条件下で空気と接触させることで、触媒粒子表面へのモリブデンの粒子内拡散により触媒性能を回復させる方法が特許文献5ー6に開示されている。
- [0009] また、アクロレインやメタクロレイン等の不飽和アルデヒドからそれぞれに対応するアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に対して、モリブデンーバナジウム系複合酸化物触媒が有用であるが、この触媒性能劣化は、触媒の表面に炭素含有化合物が蓄積されることによる活性の低下と共に、モリブデンの昇華によるその損失によって生じるものと考えられる。
- [0010] この劣化触媒の再生方法として、主に触媒を反応器に充填した状態で少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.1容量%の水蒸気を含む混合ガスで260℃ー450℃の温度範囲で熱処理することで活性低下の一因である蓄積された炭素含有化合物を除去する再生法が特許文献7ー8に開示されている。
- [0011] しかし、上述した再生方法は、いずれも劣化触媒を反応器に充填した状態で一定の温度雰囲気中で流通ガスを流通させて触媒性能を一時的に回復させる効果はあるものの、長時間の反応により失われたモリブデン等の昇華成分を補うことができず再生効果としても十分でないうえ、固体触媒の経時的強度低下や反応ガスによる触媒表面の粉化により触媒層での圧力損失が増加することで事実上、反応器に充填したま

まの状態での運転を継続することは困難である。

[0012] これに対し、劣化触媒を反応器から抜き出して再生する方法が考えられる。この場合、モリブデン-ビスマス-鉄系多元酸化物触媒の再生法として、劣化により飛散したモリブデンを補うために実質的に不活性な酸化モリブデンあるいは未使用触媒粉末を混合あるいは粉碎後混合してから熱処理する方法が特許文献9-10に開示されている。

[0013] また、新鮮な形態で、基本成分としてモリブデン、タングステン、バナジウム及び銅元素の酸化物を含有する触媒の再生法として、酸化剤又は酸化方法の作用及び酢酸及び／又はそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥及び焼により再生する方法において、金属含有量がそれぞれ初期の値になるように補充する方法が特許文献11に開示されている。

[0014] ところで、2種類の異なる触媒成分を、1つの反応器に別々に入れ、両者の間に不活性物質を充填し、この1つの反応器で複数の反応を連続的に行わせることが特許文献12に開示されている。

[0015] 特許文献1:特公昭62-36739号公報

特許文献2:特公昭62-36740号公報

特許文献3:特公昭53-30688号公報

特許文献4:特開平4-119901号公報

特許文献5:特公平5-29502号公報

特許文献6:特公平5-70503号公報

[0016] 特許文献7:特許第2702864号公報

特許文献8:特許第2610090号公報

特許文献9:特開平7-165663号公報

特許文献10:特開平9-12489号公報

特許文献11:特開平6-233938号公報

特許文献12:特開平11-130722号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] しかしながら、上記の特許文献9～11においては、具体的に反応に実質的に不活性な粒子と触媒粒子を効率よく分離する方法については言及されていない。反応に実質的に不活性な粒子の分離が不十分だと、触媒再生処理の対象量が増大し、処理効率が低下する。また、分離における触媒粒子の回収率が低下すると、新規触媒粒子の補充が必要となり、効率的でない。

[0018] さらに、上記の特許文献12においては、触媒を再生するために反応器から触媒を抜き出す際、異なる触媒成分を別々に抜き出すことは効率的に好ましくなく、まとめて抜き出してしまう傾向がある。この場合、抜き出した触媒から、それぞれの触媒成分及び不活性物質を分離する必要がある。

[0019] そこで、この発明は、効率よく触媒粒子と反応に実質的に不活性な粒子とを分離し、また、必要に応じて、複数種の触媒粒子をそれぞれに分離し、触媒再生を効率的に行うことを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0020] この発明は、反応で劣化した固体触媒成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出す抜き出し工程を経て、上記固体触媒成分を再生する触媒再生方法を用いることにより、上記課題を解決したのである。

[0021] また、上記触媒含有成分として、上記反応に実質的に不活性な成分を含有し、上記抜き出し工程の後、上記の反応に実質的に不活性な成分を分離する不活性成分分離工程を行ってもよい。

さらに、上記固体触媒成分として、形状の異なる複数種の成分を含み、上記抜き出し工程の後、それぞれの固体触媒成分を分離する触媒成分分離工程を行ってもよい。

[0022] 上記の不活性成分分離工程又は触媒成分分離工程において、上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分と短径の異なる粒子体を用い、下記の(1)から(3)の条件を満足する長さ $a \times$ 長さ $b$ の長方形状の目開きの網目をもったふるいを用いてふるい分け操作を行う工程を採用することができる。

(1)  $a < b$

(2)  $a$ は短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。

(3)bは短径の小さい粒子の長径より大きい。

[0023] また、上記の不活性成分分離工程又は触媒成分分離工程として、上記の固体触媒成分と反応に実質的に不活性な成分との球形度の違いにより生じる転がり易さの違い又は形状の異なる複数種の固体触媒成分の球形度の違いにより生じる転がり易さの違いを利用して分離する工程を採用してもよい。

[0024] さらに、上記の不活性成分分離工程又は触媒成分分離工程として、上記の固体触媒成分と反応に実質的に不活性な成分との落下強度の違いにより生じる粉砕され易さの違い又は形状の異なる複数種の固体触媒成分の落下強度の違いにより生じる粉砕され易さの違いを利用して分離する工程を採用してもよい。

### 発明の効果

[0025] この発明によれば、固定床反応器で使用して劣化した固体触媒を再生する方法として、固定床反応器から触媒含有成分を抜き出し、この触媒含有成分に含まれる1種又は複数種の固体触媒成分や所定の反応に実質的に不活性な成分を、それぞれの成分毎に所定の方法で分離し、その後、再生することにより、実質的に新触媒と同等の性能を有し反応器に再充填し使用することが可能な触媒を得ることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下本発明をさらに詳しく説明する。

この発明にかかる触媒再生方法は、反応で劣化した固体触媒成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出す抜き出し工程を経て、上記固体触媒成分を再生する方法である。

[0027] 上記触媒含有成分とは、触媒作用を発揮する固体触媒成分を含む成分をいい、必要に応じて、上記固体触媒成分以外に、上記反応に実質的に不活性な成分(以下、「不活性粒子体」と称する。)等を含む。

[0028] 上記固体触媒成分とは、上記反応で触媒作用を発揮する成分をいう。この固体触媒成分は、単独の触媒作用を有する成分からなってもよく、複数の上記反応を1つの固定床反応器で行う場合、異なる触媒作用を有する複数の成分を含んだものであってもよい。

[0029] また、上記不活性粒子体とは、上記反応に対して、実質的に活性を発揮しない物

質であり、固体触媒成分を構成し、触媒本体を担持するための不活性成分は含まれない。

[0030] 上記反応としては、特に限定されないが、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの接触気相酸化反応によってそれぞれに対応する不飽和アルデヒドを製造する反応工程や、アクロレインやメタクロレイン等の不飽和アルデヒドからそれぞれに対応するアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和アルデヒドの接触気相酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する反応工程等があげられる。

[0031] また、上記の不飽和アルデヒドを製造する反応工程に使用される上記固体触媒成分を構成する触媒本体としては、モリブデン、ビスマス、鉄を主成分とする複合酸化物触媒等があげられる。また、上記不飽和カルボン酸を製造する反応工程に使用される上記固体触媒成分を構成する触媒本体としては、モリブデン、バナジウムを主成分とする複合酸化物触媒等があげられる。

[0032] 上記固体触媒成分の触媒本体を担持するための不活性成分としては、シリカ、アルミナ、ゼオライト等があげられる。また、上記不活性粒子体としては、同様に、シリカ、アルミナ、ゼオライト等があげられる。

[0033] 次に、上記の反応で劣化した触媒含有成分から不活性粒子体を分離する工程（以下、「不活性成分分離工程」と称する。）、複数種の固体触媒成分を含む場合は、それぞれの固体触媒成分を分離する工程（以下、「触媒成分分離工程」と称する。）、及び分離された固体触媒成分中の触媒本体の再生方法について説明する。

[0034] 上記各固体触媒成分からなる粒子体は長時間の反応により粒子としての圧縮強度が低下していたり、反応ガスによる粒子体表面の粉化により初期充填時の形状を保持していなかったりするものが多い。このため、十分な再生効果を得るためには、一旦、何らかの粉碎工程を経た後、再成形する工程が必要となる。その際、それぞれの固体触媒成分を分離する必要がある。

[0035] このため、上記抜き出し工程の後、触媒成分分離工程を行うのが好ましい。そして、触媒成分分離工程を行うために、上記複数種の固体触媒成分は、物理的に分離容易とするために、それぞれ異なる形状を有することがよい。

[0036] また、上記反応で劣化した触媒含有成分を再生するにあたり、上記不活性粒子体

を分離せずに行うことは可能ではあるが、その場合、再生処理をする際に取り扱う物質量が、分離した場合と比べて多くなり効率的でなくなるばかりでなく、この触媒含有成分に含まれる固体触媒成分からなる粒子体は長時間の反応により粒子としての圧縮強度が低下していたり、反応ガスによる粒子体表面の粉化により初期充填時の形状を保持していなかったりするものが多い。このため、十分な再生効果を得るためには、一旦、何らかの粉碎工程を経た後、再成形する工程が必要となる。その場合、一旦、上記不活性粒子体を分離しないと、粉碎—成形操作を実施することができなくなる。

[0037] このため、上記抜き出し工程の後、不活性成分分離工程を行うのが好ましい。そして、不活性成分分離工程を行うために、上記不活性粒子体は、固体触媒成分から物理的に分離容易とするために、それぞれ異なる形状を有することがよい。

[0038] 上記の不活性成分分離工程や触媒成分分離工程としては、以下に示す分離方法があげられるが、それらの方法は単独で実施することも組み合わせて実施することも可能である。そして、その選択については、対象の触媒含有成分中の各固体触媒成分や不活性粒子体の形状、落下強度等の物理特性により選択することができる。

[0039] (分離方法1) ふるい分け法

まず、ふるい分け法について説明する。ここでいう「ふるい」とは、一定の目開きを持つ素材、要素である網を内装した道具、機器、装置の総称であり、網を通過するものと通過しないものに分ける単位操作を「ふるい分け」という。ここで用いるふるい分けを実施する装置は、上述のふるい分けの機能を持つ装置であれば特に限定されない。

[0040] ふるい分け操作で通常使用されるふるいは、正方形の目開きをもつものが一般的であり、この場合、粒子の投影外接円の最小径の大小によってふるいを通過するものとししないものに分離することができるが、固体触媒成分からなる粒子と分離されるべき不活性粒子体の投影外接円最小径は、充填時の均一性を保つうえでほぼ同等であることが多く上述の正方形の目開きをもつふるいでは分離することが困難である。そのような場合では、上記不活性粒子体又は固体触媒成分として、混在する他の固体触媒成分と短径の異なる粒子体を用い、以下(1)から(3)の条件の全てを満足する長さ $a \times$ 長さ $b$ の長方形の目開きの網目をもったふるいを用いることにより、上記の



固体触媒成分と不活性粒子体とを、又は固体触媒成分同士を効率よく分離することができる。

[0041] (1)  $a < b$

(2)  $a$ は短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。

(3)  $b$ は短径の小さい粒子の長径より大きい。

[0042] ここで、粒子の長径とは、1個の粒子がもっとも安定した位置で静止しているときに定義される以下の3つの径 $b_1$ ,  $l$ ,  $t$ のうちの $b_1$ を意味し、粒子の短径とは $l$ ,  $t$ のうちより小さい方を意味する。

$b_1$ : 粒子の平面について、輪郭に接する2つの平行線間の最小距離

$l$ : 上記のような平行線で、 $b_1$ に直角方向の最大距離

$t$ : 水平面に平行で、粒子表面に接する平行面間の最大距離

[0043] 上記の不活性粒子体又は固体触媒成分を用い、上記の条件を満たすふるいを用いることにより、固体触媒成分と不活性粒子体とを、又は固体触媒成分同士を容易にかつ効率よく分離することができる。

[0044] (分離方法2) 形状分離法

次に、形状分離法について説明する。形状分離とは、一般的に球状粒子に対し、非球状粒子を分離する方法であり、ここではより一般化して球形度の異なる粒子を互いに分離する方法と意味する。ここで球形度とは以下の式により表される値をいう。

球形度 = 粒子と同じ体積を有する真球の表面積 / 粒子の表面積

すなわち、球形度がより1に近い粒子群から、球形度がより0に近い粒子群を分離する方法である。

[0045] 上記分離法に使用される上記不活性粒子体又は固体触媒成分としては、混在する他の固体触媒成分からなる粒子に対して、球形度の異なる形状の粒子体が用いられる。そして、上記形状分離法としては、特に限定されないが、傾斜コンベヤ法が大量処理の可能な方法として用いられる。

[0046] この傾斜コンベヤ法とは、汎用ベルトコンベヤをベルトの移動方向と垂直方向に傾斜させ、粒子をコンベヤ上に落下させて分離する方法であり、ここで球形度がより1に近い粒子は垂直方向に落下し球形度がより0に近い粒子は移動方向に落下すること

により目的とする分離が行われる。

[0047] 上記の不活性粒子体又は固体触媒成分を用い、形状分離法を採用することにより、上記の固体触媒成分と不活性粒子体とを、又は固体触媒成分同士を容易にかつ効率よく分離することができる。

[0048] (分離方法3) 破碎分級法

次に、破碎分級法について説明する。ここでいう破碎とは、粒子に軽い衝撃を加えることで容易にその物理形状が破壊することをいう。そして、破碎分級法とは、落下強度の違いにより生じる粉碎され易さの違いを利用して分離する方法をいう。

[0049] まず、垂直に立てた内径25mm、長さ5mのステンレス鋼製パイプの上部から粒子100gを落下させ、厚さ2mmのステンレス鋼製の板で受け止めた際に、その物理形状が保持される割合を落下強度と定義する。

[0050] そして、破碎分級法は、粒子に90%以上物理形状が破壊される程度に衝撃を加える操作を行って破碎し、分級する方法をいう。

[0051] 具体的には、上記不活性粒子体又は固体触媒成分として、混在する他の固体触媒成分からなる粒子と異なる落下強度を有するものを用いることにより、両者を破碎分級法にかけて分離することが可能となる。

[0052] この破碎分級法としては、特に限定されないが、乾式連続供給可能な遠心式破碎篩分機による方法が大量処理可能な方法として用いられる。この方法では、円筒内の回転式の羽根部分で破碎が行われるため、被破碎粒子は円筒外部にとりつけられた一定の目開きのスクリーンを通過し破碎を受けない粒子から効率よく分離され、目的とする分離が行われる。

[0053] 上記の不活性粒子体又は固体触媒成分を用い、破碎分級法を採用することにより、固体触媒成分と不活性粒子体とを、又は固体触媒成分同士を容易にかつ効率よく分離することができる。

[0054] 上記のふるい分け法、形状分離法、及び破碎分級法は、それぞれ別個に行ってもよく、それぞれの方法を組み合わせ使用してもよい。組合せの有無や順序は、対象の不活性粒子体や固体触媒成分の種類、形状、性状等に合わせて、適宜選択すればよい。

## 実施例

### [0055] (触媒1粒子の製造)

硝酸ニッケル2720gを温水1800mlに溶解し、これにシリカ(塩野義製薬(株)製:カープレックス#67)1000g及び三酸化アンチモン3000gを徐々に攪拌しながら加える。このスラリー状液を加熱により濃縮した後、90℃で乾燥する。次いで、これをマッフル炉にて800℃で3時間焼成する。生成固体を粉砕して、60メッシュ篩通過とする(Sb-Ni-Si-O粉末)。

次に、純水10.8リットルを約80℃に加熱して、パラタングステン酸アンモニウム162g、パラモリブデン酸アンモニウム1278g、メタバナジン酸アンモニウム168g、及び塩化第一銅156gを攪拌しながら順次加えて溶解させる。

[0056] そして、上記Sb-Ni-Si-O粉末を上記溶液に攪拌しながら徐々に加えて、十分に混合する。このスラリーを80-100℃に加熱して濃縮し、乾燥する。この乾燥品を粉砕して、24メッシュ篩通過とする。これに1.5重量%のグラファイトを添加混合し、小型打錠成型機にて、径5mm、長さ3mmの円筒状に成形する。これをマッフル炉にて400℃、5時間焼成して、触媒1粒子を得た。

### [0057] (触媒2粒子の製造)

パラモリブデン酸アンモニウム5.4kgを純水23リットルに加熱して加える。次に、硝酸第二鉄412g、硝酸コバルト1480g、及び硝酸ニッケル2220gを純水3.44リットル加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。これをスラリーAとする。

次に、このスラリーAにホウ砂48.8g、硝酸ソーダ21.8g、及び硝酸カリウム20.6gを純水2.3リットルに加温溶解した液を加えて、十分に攪拌する。そして、次炭酸ビスマス3316gと二酸化ケイ素3672gとを加えて、攪拌混合する。これをスラリーBとする。

このスラリーBを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300℃、1時間の熱処理を行う。

得られた固体を小型打錠成型機にて、径5mm、長さ3mmの円筒状に成形し、次に、480℃、8時間焼成して、触媒2粒子を得た。

### [0058] (触媒3粒子の製造)

パラモリブデン酸アンモニウム622.5g、メタバナジン酸アンモニウム82.8g、水酸化ニオブ58.1g、及び硫酸銅146.4gを加温した純水2.8リットルに順次攪拌しながら溶解又は混合する。そしてその後、加熱乾燥する。

得られた粉末を240℃で加熱処理する。次いで、この粉末270gに純水270ミリリットルを加え、らいかい機にて十分湿式摩砕を行い、外形3mmの球形 $\alpha$ -アルミナ担体500gに担持する。担持後、焼成炉にて窒素気流中380℃で3時間焼成し、外径4.5mmの触媒3粒子を得た。

[0059] (実施例1)

上記の触媒1粒子と、4.5 $\phi$ mmのムライトボール((株)チップトン製)とを、体積比率として、60%及び40%の割合で混合した粒子混合物10リットルを、4mm $\times$ 12mmの長方形状の目開きの網目のふるいを用いて、晃栄産業(株)製 佐藤式振動篩機400D-3Sにてふるいわけ操作をおこなった。

このふるいわけにより、ふるい下に含まれるムライトボールの割合は0%、ふるい上に含まれる触媒粒子の割合は0%であった。

[0060] (実施例2)

(粒子混合物(触媒含有成分)の調製)

上記の触媒2粒子、上記の4.5 $\phi$ mmのムライトボール、及び外径6 $\phi$ 、内径3 $\phi$ 、長さ5mmのセラミックスラシヒリング((株)チップトン製)を、体積比率として50%、25%および25%の割合で混合し、かつ、上記触媒2粒子のうち50%、上記ラシヒリングのうち30%が割れたものを用いた粒子混合物を準備した。粒子混合物の構成を表1に示す。

[0061] [表1]

	合計量 (g)	割れ粒子 の割合 (%)	正常粒子		割れ粒子	
			(g)	(ml)	(g)	(ml)
触媒2粒子	6250	50	3125	2500	3125	2250
ムライトボール	2790	0	2790	2500	—	—
ラシヒリング	2778	30	1945	1750	833	675

[0062] (ふるい分け法)

上記粒子混合物を4mm $\times$ 12mmの長方形の目開きの網目をもつふるいAを上部

に、4mmの正方形の目開きの網目をもつふるいBをその下部に設置し、実施例1で用いた振動篩機にてふるいわけ操作をおこなった。

上記ふるいわけにより、ふるいA(4mm×12mmふるい)上に、ムライトボールとラシヒリングのみが、ふるいAとふるいBの間に触媒2粒子と割れたラシヒリングが、ふるいB(4mm×4mmふるい)の下に、割れた触媒2粒子と割れたラシヒリングが存在しそれぞれの総体積および粒子比率を表2に示す。

[0063] [表2]

	総体積 (ml)	各粒子 (体積%)					
		触媒 2 粒子		ムライトボ ール		ラシヒリング	
		割れ粒子	正常粒子	割れ粒子	正常粒子	割れ粒子	正常粒子
ふるいAの上 (4mm×12mm)	4250	0.0	0.0	—	58.8	0.0	41.2
ふるいAとふるいBとの間	2940	0.0	84.7	—	0.0	15.3	0.0
ふるいBの下 (4mm×4mm)	2725	91.7	0.0	—	0.0	8.3	0.0

[0064] (形状分離法)

上記ふるいわけ操作で分別されたふるいAとふるいBとの間の粒子全量を、原田産業(株)製ロール選別機RS-2により形状分離操作を実施した。分離条件は以下に示した。

- ・粒子フィード速度…100kg/h
- ・粒子落下高さ…210mm
- ・コンベヤ回転方向の傾斜角度…8.7°
- ・コンベヤの回転に対して垂直方向の傾斜角度…-15.5°
- ・コンベヤベルト周波数…80Hz

(傾斜角度は、コンベヤ上の粒子落下位置を基点としてその水平面に対する角度で、水平面より上側を+、下側を-とした。)

[0065] 上記形状分離操作により、コンベヤ垂直方向に触媒2粒子と若干量の割れたラシヒリングが、コンベヤ回転方向には割れたラシヒリングと少量の触媒2粒子がそれぞれ落下し分別された。それぞれの総体積および粒子比率を表3に示す。

[0066] [表3]

	総体積 (ml)	各粒子 (体積%)	
		触媒 2 粒子 (正常粒子)	ラシリング (割れ粒子)
コンベア垂直 方向落下	2451	99.6	0.4
コンベア回転 方向落下	499	11.6	88.4

## [0067] (破碎分級法)

続いて、最初のふるいわけ操作で分別されたふるいBの下の粒子全量を、マツボー(株)製ターボ・スクリーナーを用いて、破碎分級操作を実施した。運転条件を以下に示す。

- ・粒子フィード速度…47kg/h
- ・円筒スクリーン目開き…0.5mm
- ・ターボ・スクリーナー周波数…75Hz

[0068] 上記破碎分級操作により、落下強度のより小さい触媒2粒子は破碎され、円筒スクリーンの外側に、落下強度のより大きいラシヒリングは破碎を受けず、円筒スクリーン内の内側に分離された。このときスクリーン内をON、スクリーン外をpassとし、1回目の分離操作のON品を2回目の原料としてフィードし、さらに2回目分離操作でのON品を3回目の原料としてフィードし、全3回の分離操作を実施した。ここで、落下強度とは、垂直に立てた内径25mm、長さ5mのステンレス鋼製パイプの上部から粒子100gを落下させ、厚さ2mmのステンレス鋼製の板で受け止めた際にその物理形状が保持される割合をいい、触媒2粒子及びラシヒリングの落下強度は、それぞれ94.0%、100%であった。分離操作の結果を表4に示す。

[0069] [表4]

				破碎分級操作		
				1 回目	2 回目	3 回目
投入原料	触媒 2 粒子 (割れ粒子)	(g)	3125		1114	379
		(ml)	2500			
	ラシリング (割れ粒子)	(g)	278		278	278
		(ml)	225			
破碎分級操作	PASS 品	総重量	(g)	2011	735	313
		触媒 2 粒子 (割れ粒子)	(重量%)	100. 0	100. 0	100. 0
		ラシリング (割れ粒子)	(重量%)	0. 0	0. 0	0. 0
	ON 品	総重量	(g)	1392	657	344
		触媒 2 粒子 (割れ粒子)	(重量%)	80. 0	57. 7	19. 2
		ラシリング (割れ粒子)	(重量%)	20. 0	42. 3	80. 8

[0070] 以上のふるいわけ—形状分離—破碎分級操作による触媒の回収率は、以下のよう  
に計算された。

- ・触媒原料…6250g
- ・形状分離でのコンベヤ垂直方向落下分…3053g
- ・破碎分級操作でのPASS品全量…2011g+735g+313g=3059g
- ・触媒回収率(%)=(3053+3059)/6250×100=97. 8(%)

[0071] (実施例3)

上記の触媒2粒子、触媒3粒子、及び上記セラミックスラシリングを、重量比率として、45%、45%、10%の割合で混合した粒子混合物10リットルを、5mm×5mmの正形状の目開きの網目のふるいAを上部に、4mm×12mmの長形状の目開きの網目のふるいBをその下部に、2mm×2mmの正形状の目開きの網目のふるいCをその下部に設置し、上記佐藤式振動篩機400D-3Sにてふるいわけ操作をおこなった。

このふるいわけにより、ふるいA(5mm×5mmふるい)上に、ラシリングのみが、ふるいAとふるいB(4mm×12mmふるい)との間に触媒3粒子が、ふるいBとふるいC(2mm×2mmふるい)との間に触媒2粒子が、それぞれ100%で存在し、仕込量に対

し、それぞれ99.6重量%、99.7重量%の割合であった。そして、ふるいCの下に、若干の触媒2粒子及び触媒3粒子の粉末が存在した。

[0072] (実施例4)

(粒子混合物(触媒含有成分)の調製)

上記の触媒2粒子、触媒3粒子、及び上記セラミックスラシヒリングを、重量比率として45%、45%、10%の割合で混合し、かつ、上記触媒2粒子のうち50%、上記ラシヒリングのうち30%が割れたものを用いた粒子混合物を準備した。粒子混合物の構成を表5に示す。

[0073] [表5]

	合計量 (g)	割れ粒子 の割合 (%)	正常粒子 (g)	割れ粒子 (g)
触媒 2 粒子	4500	50	2250	2250
触媒 3 粒子	4500	0	4500	0
ラシヒリング	1000	30	700	300

[0074] (ふるい分け法)

上記粒子混合物を5mm×5mmの正方形の目開きの網目をもつふるいAを上部に、4mm×12mmの長方形の目開きの網目をもつふるいBをその下部に、4mm×4mmの正方形の目開きの網目をもつふるいDをその下部に、1mm×1mmの正方形の目開きの網目をもつふるいEをその下部に設置し、上記佐藤式振動篩機400D-3Sにてふるいわけ操作をおこなった。

上記ふるいわけにより、ふるいA(5mm×5mmふるい)上に、ラシヒリングのみが、ふるいAとふるいB(4mm×12mmふるい)の間に触媒3粒子が、ふるいBとふるいD(4mm×4mmふるい)の間に触媒2粒子と割れたラシヒリングが、ふるいDとふるいE(1mm×1mmふるい)の間に割れた触媒2粒子と割れたラシヒリングが存在した。それぞれの総重量および粒子比率を表6に示す。なお、ふるいEの下には、若干の触媒2粒子及び触媒3粒子の粉末が存在した。

[0075] [表6]



	総重量 (g)	各粒子(重量 (g))					
		触媒 2 粒子		触媒 3 粒子		ラシリング	
		割れ粒子	正常粒子	割れ粒子	正常粒子	割れ粒子	正常粒子
ふるい A の上 (5mm×5mm)	700	0	0	—	0	0	700
ふるい A とふるい B (4mm×12mm) との間	4482	0	0	—	4482	0	0
ふるい B とふるい D (4mm×4mm) との間	2453	0	2243	0	0	210	0
ふるい D とふるい E と の間	2317	2227	0	0	0	90	0
ふるい E の下 (1mm×1mm)	48	30	0	18	0	0	0

## [0076] (形状分離法)

上記ふるいわけ操作で分別されたふるい B とふるい D との間の粒子全量を、原田産業(株)製ロール選別機:RS-2により、形状分離法にしたがって、形状分離操作を実施した。分離条件は、粒子フィード速度:100kg/h、粒子落下高さ:210mm、コンベヤ回転方向の傾斜角度:8.7°、コンベヤ回転に対する垂直方向の傾斜角度:-15.5°、コンベアベルト周波数:80Hzとした(なお、傾斜角度は、コンベヤ上の粒子落下位置を基点として、その水平面に対する角度で表し、水平面より上側を+、下側を-とした)。

上記形状分離操作により、コンベヤ垂直方向に触媒 2 粒子と若干量の割れたラシリングが、コンベヤ回転方向には割れたラシリングと少量の触媒 2 粒子がそれぞれ落下し分別された。それぞれの総重量および粒子比率を表 7 に示す。

## [0077] [表 7]

	総重量 (g)	各粒子(重量 (g))	
		触媒 2 粒子 (正常粒子)	ラシリング (割れ粒子)
コンベヤ垂直 方向落下	2195	2190	5
コンベヤ回転 方向落下	258	53	205

## [0078] (破碎分級法)

続いて、最初のふるいわけ操作で分別されたふるい D と E との間の粒子全量を、マ

ツボ(株)製:ターボ・スクリーナーを用いて、破碎分級法にしたがって、破碎分級操作を実施した。運転条件は、粒子フィード速度:4.7kg/h、円筒スクリーン目開き:0.5mm、ターボ・スクリーナー周波数:75Hzとした。

上記破碎分級操作により、落下強度のより小さい触媒2粒子は破碎され、円筒スクリーンの外側に、落下強度のより大きいラシヒリングは破碎を受けず、円筒スクリーン内の内側に分離された。このときスクリーン内をON、スクリーン外をpassとし、1回目の分離操作のON品を2回目の原料としてフィードし、さらに2回目分離操作でのON品を3回目の原料としてフィードし、全3回の分離操作を実施した。触媒2粒子及びラシヒリングの落下強度は、それぞれ94.0%、100%であった。分離操作の結果を表8に示す。

[0079] [表8]

				破碎分級操作		
				1回目	2回目	3回目
投入原料	触媒2粒子 (割れ粒子)	(g)	2227		779	258
	ラシヒリング (割れ粒子)	(g)	90		90	90
破碎分級操作	PASS品	総重量	(g)	1448	521	275
		触媒2粒子 (割れ粒子)	(重量%)	100.0	100.0	100.0
		ラシヒリング (割れ粒子)	(重量%)	0.0	0.0	0.0
	ON品	総重量	(g)	869	348	73
		触媒2粒子 (割れ粒子)	(重量%)	89.6	74.1	43.7
		ラシヒリング (割れ粒子)	(重量%)	10.4	25.9	56.3

[0080] 以上のふるいわけ-形状分離-破碎分級操作による触媒の回収率は、以下のよう  
に計算された。

1. 触媒2粒子

・触媒原料…4500g

・形状分離でのコンベヤ垂直方向落下分…2190g

・破碎分級操作でのPASS品全量… $1448\text{g} + 521\text{g} + 275\text{g} = 2244\text{g}$

・触媒回収率(%) =  $(2190 + 2244) / 4500 \times 100 = 98.5(\%)$

[0081] 2. 触媒3粒子

・触媒原料… $4500\text{g}$

・ふるい分け… $4482\text{g}$

・触媒回収率(%) =  $4482 / 4500 \times 100 = 99.6(\%)$

## 請求の範囲

- [1] 反応で劣化した固体触媒成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出す抜き出し工程を経て、上記固体触媒成分を再生する触媒再生方法。
- [2] 上記触媒含有成分は、上記反応に実質的に不活性な成分を含有し、上記抜き出し工程の後、上記の反応に実質的に不活性な成分を分離する不活性成分分離工程を行う請求項1に記載の触媒再生方法。
- [3] 上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分と短径の異なる粒子体を用い、上記不活性成分分離工程は、下記の(1)から(3)の条件を満足する長さ $a \times$ 長さ $b$ の長方形状の目開きの網目をもったふるいを用いてふるい分け操作を行う工程である請求項2に記載の触媒再生方法。
- (1)  $a < b$
- (2)  $a$ は短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。
- (3)  $b$ は短径の小さい粒子の長径より大きい。
- [4] 上記不活性成分分離工程は、上記の固体触媒成分と反応に実質的に不活性な成分との球形度の違いにより生じる転がり易さの違いを利用して分離する工程である請求項2に記載の触媒再生方法。
- [5] 上記不活性成分分離工程は、上記の固体触媒成分と反応に実質的に不活性な成分との落下強度の違いにより生じる粉碎され易さの違いを利用して分離する工程である請求項2に記載の触媒再生方法。
- [6] 上記固体触媒成分は、形状の異なる複数種の成分を含み、上記抜き出し工程の後、それぞれの固体触媒成分を分離する触媒成分分離工程を行う請求項1又は2に記載の触媒再生方法。
- [7] 上記触媒成分分離工程は、下記の(1)から(3)の条件を満足する長さ $a \times$ 長さ $b$ の長方形状の目開きの網目をもったふるいを用いてふるい分け操作を行う工程である請求項6に記載の触媒再生方法。
- (1)  $a < b$
- (2)  $a$ は短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。
- (3)  $b$ は短径の小さい粒子の長径より大きい。

- [8] 上記触媒成分分離工程は、球形度の違いにより生じる転がり易さの違いを利用して分離する工程である請求項6に記載の触媒再生方法。
- [9] 上記触媒成分分離工程は、落下強度の違いにより生じる粉砕され易さの違いを利用して分離する工程である請求項6に記載の触媒再生方法。
- [10] 上記固体触媒成分が、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの接触気相酸化反応によってそれぞれに対応する不飽和アルデヒドを製造する工程に用いられる、モリブデン、ビスマス、鉄を主成分とする複合酸化物触媒である請求項1乃至9のいずれかに記載の触媒再生方法。
- [11] 上記固体触媒成分が、不飽和アルデヒドの接触気相酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する工程に用いられる、モリブデン、バナジウムを主成分とする複合酸化物触媒である請求項1乃至9のいずれかに記載の触媒再生方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/88, B01J38/00, C07C45/32, 47/22, 51/235, 57/055

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C45/32, 47/22, 51/235, 57/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 3020004 B2 (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 March, 2000 (15.03.00), Claim 1; Par. Nos. [0006] to [0009] (Family: none)	1, 10, 11 2-9
X A	JP 2002-338543 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 November, 2002 (27.11.02), Par. Nos. [0010] to [0014] (Family: none)	1, 10, 11 2-9
A	JP 2003-48870 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 February, 2003 (21.02.03), (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 2004 (14.12.04)

Date of mailing of the international search report  
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/011968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-290665 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 14 October, 2003 (14.10.03), (Family: none)	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J23/88, B01J38/00, C07C45/32, 47/22, 51/235, 57/055

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC).)

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C45/32, 47/22, 51/235, 57/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 3020004 B2 (三菱化学株式会社) 2000.03.15 請求項1, 【0006】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1, 10, 11 2-9
X A	JP 2002-338543 A (三井化学株式会社) 2002.11.27 【0010】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1, 10, 11 2-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 政 博

4G

8926

電話番号 03-3581-1101 内線 6787



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-48870 A (三菱化学株式会社) 2003. 02. 21 (ファミリーなし)	1-11
P, A	J P 2003-290665 A (パプコック日立株式会社) 2003. 10. 14 (ファミリーなし)	1-11